

## OXYMETHYLENE COPOLYMER COMPOSITION AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

**Publication number:** JP2003261741

**Publication date:** 2003-09-19

**Inventor:** KARASAWA HIROO; KIN FUKUSHU

**Applicant:** TORAY INDUSTRIES; KTP KK

**Classification:**

- **international:** C08L59/04; C08G2/30; C08K5/098; C08L59/00;  
C08G2/00; C08K5/00; (IPC1-7): C08L59/04; C08G2/30;  
C08K5/098

- **European:**

**Application number:** JP20020061595 20020307

**Priority number(s):** JP20020061595 20020307

[Report a data error here](#)

### Abstract of JP2003261741

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an oxymethylene copolymer composition having excellent color tone, antiaging property and mold-deposition property and provide a method for producing the copolymer composition.

**SOLUTION:** The oxymethylene copolymer composition is produced by formulating an oxymethylene copolymer with a fatty acid metal salt having free fatty acid content of <=6\*10<SP>-6</SP>eq/g. The method for producing the oxymethylene copolymer composition comprises melting and mixing a crude oxymethylene copolymer with a fatty acid metal salt having free fatty acid content of <=6\*10<SP>-6</SP>eq/g.

**COPYRIGHT:** (C)2003,JPO

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-261741

(P2003-261741A)

(43)公開日 平成15年9月19日 (2003.9.19)

(51)Int.Cl.

識別記号

P I

マーク (参考)

C 08 L 59/04

C 08 L 59/04

4 J 0 0 2

C 08 G 2/30

C 08 G 2/30

4 J 0 3 2

C 08 K 5/098

C 08 K 5/098

審査請求 未請求 請求項の数 5 OL (全 11 頁)

(21)出願番号

特願2002-61595(P2002-61595)

(71)出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町 2丁目 2番1号

(22)出願日

平成14年3月7日 (2002.3.7)

(71)出願人 599091759

株式会社 ケイティーピー

韓国慶北金泉市鳴鳴洞1018

(72)発明者 唐澤 啓夫

愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東  
レ株式会社名古屋営業場内

(74)代理人 100088865

弁理士 小川 信一 (外2名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 オキシメチレンコポリマー組成物およびその製造方法

## (57)【要約】

【課題】 色調と耐エーシング性、モールドデボシット性に優れたオキシメチレンコポリマー組成物及びその製造方法の提供。

【解決手段】 オキシメチレンコポリマーに対して遊離脂肪酸含有量が $6 \times 10^{-1}$ 当量/g以下である脂肪酸金属塩を配合してなるオキシメチレンコポリマー組成物、および粗オキシメチレンコポリマーと遊離脂肪酸塩が $6 \times 10^{-1}$ 当量/g以下である脂肪酸金属塩とを溶融混台することからなるオキシメチレンコポリマー組成物の製造方法。

(2)

特開2003-261741

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 オキシメチレンコポリマー100重量部に対して遊離脂肪酸含有量が $6 \times 10^{-6}$ 当量/g以下である脂肪酸金属塩0.01~1.0重量部を配合してなるオキシメチレンコポリマー組成物。

【請求項2】 粗オキシメチレンコポリマーと遊離脂肪酸量が $6 \times 10^{-6}$ 当量/g以下である脂肪酸金属塩とを溶融混合することにより、前記粗オキシメチレンコポリマーの不安定末端を分解除去することを特徴とするオキシメチレンコポリマー組成物の製造方法。

【請求項3】 前記粗オキシメチレンコポリマーが、当該粗オキシメチレンコポリマーに対して、0.1~6重量%の不安定末端を有することを特徴とする請求項2記載のオキシメチレンコポリマー組成物の製造方法。

【請求項4】 前記粗オキシメチレンコポリマーが、当該粗オキシメチレンコポリマーを窒素気流下にて200°Cで60分間加熱した場合のホルムアルデヒドガス発生量が0.1~6重量%であることを特徴とする請求項2又は3記載のオキシメチレンコポリマー組成物の製造方法。

【請求項5】 前記脂肪酸金属塩が、ステアリン酸カルシウム、12-ヒドロキシステアリン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウム、又はステアリン酸亜鉛であることを特徴とする請求項2乃至4のいずれか1項記載のオキシメチレンコポリマー組成物の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、色調と耐エージング性、モールドデボシット性に優れたオキシメチレンコポリマー組成物、及び粗オキシメチレンコポリマーを短時間内に安定化し、色調と耐エージング性、モールドデボシット性に優れたオキシメチレンコポリマー組成物を製造する方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】トリオキサンと環状エーテルなどとの共重合によって得られる粗オキシメチレンコポリマーは、このままで熱的に不安定であるため、不安定末端部分を分解除去して安定化する必要がある。この粗オキシメチレンコポリマーの安定化方法として、粗オキシメチレンコポリマーを加熱し、溶融状態にして不安定末端を分解する方法や、水系あるいは非水系の溶媒中で加熱し、不安定末端部分を分解する方法などが知られている。

【0003】特に前者の溶融安定化は、後者の安定化手法と異なり、溶媒の分離や回収を必要としないため、工業的には極めて有利な方法である。この方法をより効率的にするために溶融状態で不安定末端を分解除去する際に、脂肪酸金属塩や金属化物を添加することがなされている。この分解触媒については、最終的なオキシメチレンコポリマーの特性に強い影響を与えるために多くの検討がなされており、例えば、特開平7-268178

号公報、特開平7-324155号公報、特開平8-127702号公報には、特定量のカルシウムイオン、塩素イオンを含有する脂肪族カルボン酸カルシウム塩を用いることで、エーティング変色性とモールドデボシット性を大幅に改善できる技術が開示されている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかし、これら特開平7-268178号公報、特開平7-324155号公報、特開平8-127702号公報に用いられる特定量のカルシウムイオン、塩素イオンを含有する脂肪族カルボン酸金属塩を用いても、なお色調、耐エージング性、モールドデボシット性は不十分であった。

【0005】そこで本発明は、色調と耐エージング性、モールドデボシット性に優れたオキシメチレンコポリマー組成物及びその製造方法を提供することを課題とする。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記した課題を解決するために銳意検討を重ねた結果、最終製品の特性に対しては用いる遊離脂肪酸の影響が大きいことを見出し本発明に到達した。

【0007】すなわち本発明のオキシメチレンコポリマー組成物は、オキシメチレンコポリマー100重量部に対して遊離脂肪酸含有量が $6 \times 10^{-6}$ 当量/g以下である脂肪酸金属塩0.01~1.0重量部を配合してなることを特徴とする。また、本発明のオキシメチレンコポリマー組成物の製造方法は、粗オキシメチレンコポリマーと遊離脂肪酸量が $6 \times 10^{-6}$ 当量/g以下である脂肪酸金属塩とを溶融混合することにより、前記粗オキシメチレンコポリマーの不安定末端を分解除去することを特徴とする。このように本発明では遊離脂肪酸量が $6 \times 10^{-6}$ 当量/g以下である脂肪酸金属塩を用いるために、色調と耐エージング性、モールドデボシット性に優れたオキシメチレンコポリマー組成物及びその製造方法の提供が可能となる。

## 【0008】

【発明の実施の形態】本発明におけるオキシメチレンコポリマーとは、トリオキサンと環状ホルマールおよび/または環状エーテルとを重合触媒存在下共重合して粗オキシメチレンコポリマーを得た後に、末端安定化して得られるいわゆるオキシメチレンコポリマーである。

【0009】環状ホルマールとしては、例えば、1,3-ジオキソラン、1,3,5-トリオキセパン、1,4-ブタンジオールホルマール等が挙げられる。これらのうち特に好ましいコモノマーは1,3-ジオキソランである。

【0010】環状エーテルとしては、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、スチレンオキサイド、フェニルグリシルエーテルなどがあげられる。

【0011】本発明における環状ホルマールおよび/ま

(3)

特開2003-261741

3

たば環状エーテルの共重合率は必ずしも限定されるわけではないが、トリオキサンに対して0.01~15モル%、好ましくは0.1~10モル%、特に好ましくは0.2~5モル%の範囲にある。0.01モル%未満では、不安定末端部分を分解除去して安定化した際のポリマ收率が低くなる傾向にあり、生産性を低下するため好ましくない。又、15モル%を越えると、ポリマの融点や結晶性が低下し、機械的強度や成形性が悪くなる傾向にある。さらに、分子量調節や末端安定化の目的などで、メチラールや2, 4, 6-トリオキシヘキセンなどの化合物をモノマー中に混在することも可能である。

【0012】トリオキサンと環状ホルマールおよび/または環状エーテルとの共重合は、重合触媒を用いることで行われる。重合触媒としては、三フッ化ホウ素、三フッ化ホウ素水和物、及び酸素原子または硫黄原子を含む有機化合物と三フッ化ホウ素との配位錯化合物（以下、三フッ化ホウ素系触媒と称することがある）、ヘテロボリ酸又はその酸性塩、イソボリ酸又はその酸性塩、バーフルオロアルキルスルホン酸又はその誘導体等が挙げられ、ガス状、液状または適当な有機溶剤の溶液として使用される。特に好ましい重合触媒は三フッ化ホウ素の配位錯化合物であり、具体的には三フッ化ホウ素ジエチルエーテル、三フッ化ホウ素ジブチルエーテルが挙げられる。また、重合触媒用溶剤としては、ベンゼン、トルエン、キシレンのような芳香族炭化水素、n-ヘキサン、n-ヘプタン、シクロヘキサンのような脂肪族炭化水素、メタノール、エタノール、イソプロパノールのようなアルコール類、クロロホルム、ジクロロメタン、1, 2-ジクロロエタン、四塩化炭素のようなハログン系炭化水素、アセトン、メチルエチルケトンのようなケトン類が使用される。

【0013】重合は、トリオキサンと環状エーテルを三フッ化ホウ素系触媒等の重合触媒の存在下に実質的には塊状重合して得られる。

【0014】組オキシメチレンコポリマーを得るための重合装置は、バッチ式、連続式のいずれでも良く、バッチ式重合装置としては、一般に用いられる複数個付きの反応槽が使用できる。また連続式重合装置としては、コニーダー、二軸スクリュウ式連続押出混練機、二輪のバトル型連続混合機等のセルフクリーニング型混合機が使用可能である。この中でとりわけ、重合時に急激な固化や発熱が生じるため、強力な攪拌能力を有し、反応温度が制御できるジャケット付2輪セルフクリーニング型混合機が特に好ましく使用される。

【0015】重合に際してあらかじめ重合触媒と環状エーテルを接触させることにより触媒の活性化を行い、その後トリオキサンと接触させる重合方法が重合時間を短縮でき、かつ組オキシメチレンコポリマーを高收率で得られるため好適に用いられる。触媒の環状エーテルによる活性化方法として攪拌機付混合機で行う方法の他、静

4

止型混合機（スタティック・ミキサー）や配管内混合が使用できる。活性化時間は任意に設定できるが、0.1分から10分が好ましい。また活性化温度は特に限定されるものではないが、0~70°Cが好ましい。

【0016】重合反応時間は通常0.5~30分、好ましくは1~10分、更に好ましくは1~5分である。また、重合温度は50~140°Cの範囲、特に65~125°Cの範囲が選ばれる。

【0017】重合で得られる組オキシメチレンコポリマーには重合触媒が含まれており、このままでは徐々に解重合を起こし、著しい重合度の低下を生じたり、熱的に極端に不安定となる。従って、熱安定化の際にそれらの触媒を失活させることが好ましい。

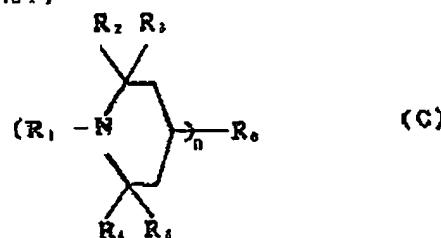
【0018】三フッ化ホウ素系触媒の失活剤としてはアミン化合物や3価のリン化合物あるいはヒンダードアミン化合物が用いられる。中でも3価のリン化合物及びヒンダードアミン化合物は失活せしめた触媒を除去する必要がないため、そのまま熱安定化に供給することができる。極めて有利である。更に、ヒンダードアミン化合物はより一層熱安定性に優れたオキシメチレンコポリマーを与えるため、熱安定化がより高い温度で実施できるとともにあって、一層好ましく用いられる。

【0019】3価のリン化合物としては、トリ-*n*-ブチルホスフィン、トリエチルホスフィン、*n*-ブチルシフェニルホスフィン、ジ-*n*-ブチルベンジルホスフィン、トリフェニルホスフィン、ジシクロヘキシリフェニルホスフィンなどが使用できる。

【0020】ヒンダードアミン化合物の代表例としては下記構造式のものが挙げられる。

【0021】

【化1】



40 【0022】(式中、R<sub>1</sub>は水素原子または炭素数1~30の1価の有機残基を表わし、R<sub>2</sub>~R<sub>5</sub>は炭素数1~5のアルキル基を表わしそれぞれ同一であっても異なっていてもよい。nは1以上の整数を表わし、R<sub>6</sub>はn価の有機残基を表わす。)得られるオキシメチレンコポリマーの色調という観点から、ヒンダードアミン化合物は具体的には下記構造式を有する化合物が好ましく挙げられる。なお、表1~表12にそれぞれの化合物の具体例を示す。ここで、Meはメチル基(CH<sub>3</sub>-)である。

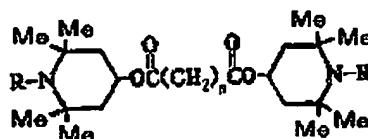
【0023】

【化2】

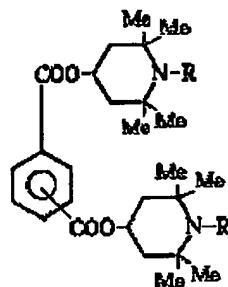
(4)

特開2003-261741

5



6



[0024]

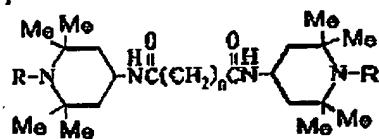
[表1]

表1

No.	n	R
C-1	0	H
C-2	0	Me
C-3	1	H
C-4	1	Me
C-5	2	H
C-6	2	Me
C-7	3	H
C-8	3	Me
C-9	4	H
C-10	4	Me
C-11	5	H
C-12	5	Me
C-13	6	H
C-14	6	Me
C-15	10	H
C-15	10	Me

[0025]

[化3]



[0026]

[表2]

表2

No.	n	R
C-17	0	H
C-18	0	Me
C-19	1	H
C-20	1	Me
C-21	4	H
C-22	4	Me
C-23	6	H
C-24	6	Me
C-25	6	H
C-26	8	Me
C-27	10	H
C-28	10	Me

[0027]

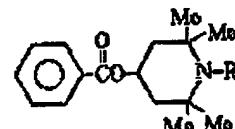
[化4]

10

[0028]  
[表3]

No.	位向	R
C-29	o-配向	H
C-30	o- 配向	Me
C-31	m- 配向	H
C-32	m- 配向	Me
C-33	p- 配向	H
C-34	p- 配向	Me

20

[0029]  
[化5]

30

[0030]  
[表4]

No.	R
C-35	H
C-36	Me

40

[0031]  
[化6]

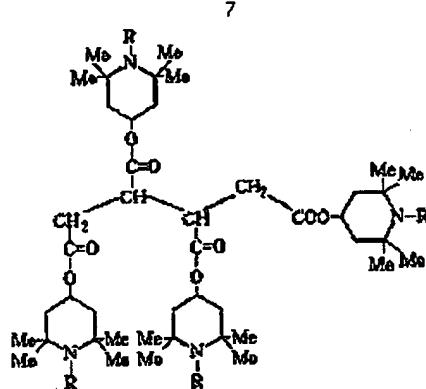
(5)

特開2003-261741

8

[表7]

表7	
No.	R
C-41	H
C-42	Me



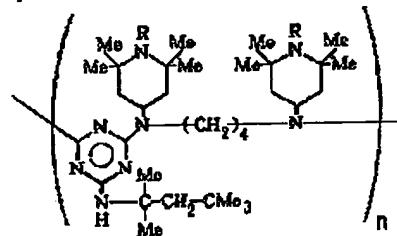
[0032]

[表5]

表5	
No.	R
C-37	H
C-38	Me

[0033]

[化7]



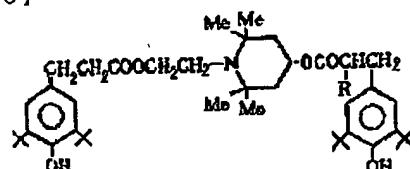
[0034]

[表6]

表6	
No.	R
C-39	H
C-40	Me

[0035]

[化8]

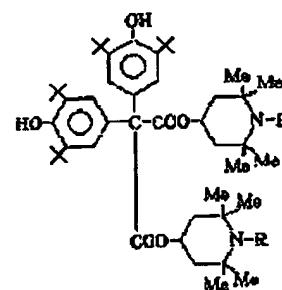


[0036]

(5)

[表7]

表7	
No.	R
C-41	H
C-42	Me

[0037]  
[化9]

10

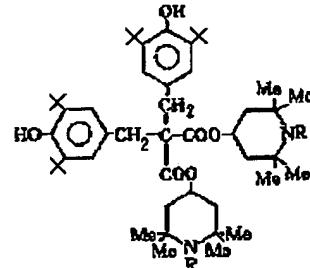
[0038]  
[表8]

20

表8	
No.	R
C-43	H
C-44	Me

[0039]  
[化10]

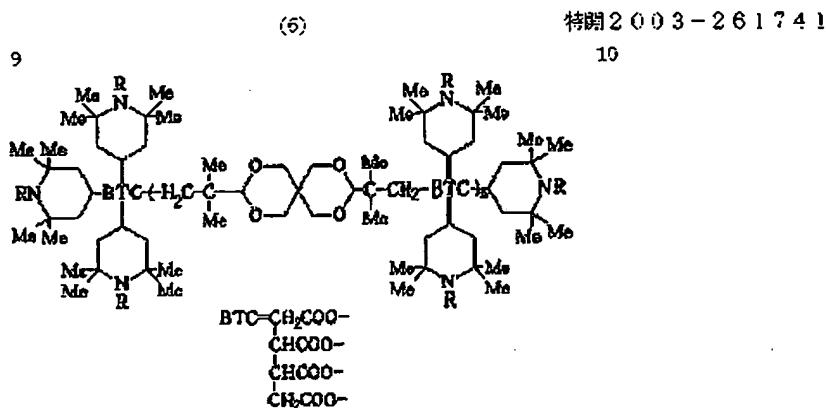
30

[0040]  
[表9]

40

表9	
No.	R
C-45	H
C-46	Me

[0041]  
[化11]



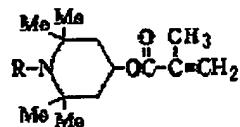
【0042】

【表10】

No.	R
C-47	H
C-48	Me

【0043】

【化12】



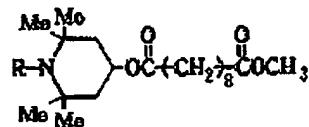
【0044】

【表11】

No.	R
C-49	H
C-50	Me

【0045】

【化13】



【0046】

【表12】

No.	R
C-51	H
C-52	Me

【0047】なかでもビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジニル)セバケート(C-13)、ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジニル)セバケート(C-14)、1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸テトラキス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジニル)エステル(C-37)、ポリ[(6-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)アミノ-1,3,5-トリアシン-2,4-ジイ

ル)【2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジニル】イミノ)ヘキサメチレン【(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジニル)イミノ】】(C-39)が好ましい。

【0048】失活剤の添加量は、トリオキサン100重量部に対して通常、0.01~5重量部用いられ、目的とする熱安定性の程度に応じて添加量が調整される。

【0049】また、失活剤は有機溶剤の溶液として添加することも可能である。その時の溶剤としては、ベンゼン、トルエン、キシレンのような芳香族炭化水素、n-ヘキサン、n-ヘプタン、シクロヘキサンのような脂肪族炭化水素、メタノール、エタノール、イソプロパノールのようなアルコール類、クロロホルム、シクロロメタン、1,2-ジクロロエタン、四塩化炭素のようなハログン系炭化水素、アセトン、メチルエチルケトンのようなケトン類が使用される。

【0050】トリオキサンと環状エーテルとを三フッ化ホウ素系触媒等の触媒の存在下、共重合することによって得られる粗オキシメチレンコポリマーは、当該粗オキシメチレンコポリマーに対して、0.1~6重量%の不安定末端を有し、このままでは熱的に不安定であるため、不安定末端部分を分解除去して安定化する必要がある。この粗オキシメチレンコポリマーの安定化方法として、粗オキシメチレンコポリマーを加熱し、溶融状態にして不安定末端を分解する方法や、水系あるいは非水系の溶媒中で加熱し、不安定末端部分を分解する方法、水系あるいは非水系の溶媒中もしくは気相中で粗オキシメチレンコポリマーを加熱し不安定末端部分の一部を分解した後に溶融状態にして不安定末端を分解除去する方法などが知られている。しかし、いずれの方法も不十分であるため本発明では、粗オキシメチレンコポリマーと遊離脂肪酸を6×10⁻⁴当量/μ以下である脂肪酸金属塩とを溶融混和することにより、前記粗オキシメチレンコポリマーの不安定末端を分解除去するようにしている。

溶融状態にして不安定末端を分解する際に共存せしめる脂肪酸金属塩は、炭素数6から42までの脂肪酸の金属塩である。脂肪酸としては、好ましくは炭素数12から36までの脂肪酸、より好ましくは炭素数14から24までの脂肪酸、最も好ましくは炭素数14から24までの飽和脂肪酸である。高級脂肪酸の一部は、水酸基

(7)

特開2003-261741

11

で置換されていてもよく、複数の種類の脂肪酸の混合物でもかまわない。

【0051】脂肪酸の具体的な例としては、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、アラキジン酸、ベヘニン酸、リグノセリン酸、セロチニン酸、モンタン酸、メリシン酸、セロプラスチン酸、ウンデシレン酸、オレイン酸、エライジン酸、セトレイン酸、エルカ酸、ブラシシン酸、ソルビン酸、リノール酸、リノレン酸、アラキドン酸、プロピオール酸、ステアロール酸、モンタン酸、ダイマー酸、12-ヒドロキシステアリン酸等が挙げられ、好適な例として、ステアリン酸、ベヘニン酸が挙げられる。

【0052】また、金属塩としては、好ましくは原子番号46までの金属の塩、より好ましくは、原子番号46までのアルカリ金属、アルカリ土類金属、両性金属の塩、最も好ましくは、カルシウム、マグネシウム、亜鉛の塩である。

【0053】好適な脂肪酸金属塩としては、ステアリン酸カルシウム、12-ヒドロキシステアリン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸亜鉛挙げられる。

【0054】通常、脂肪酸金属塩中には、不純物として遊離の脂肪酸が含まれている。本発明においては、この脂肪酸金属塩中の遊離脂肪酸量が重要であり、これを減ずることで製品となるオキシメチレンコポリマーの色調、耐エージング性とモールドデボジット性を大巾に改善することが可能となる。

【0055】遊離脂肪酸量は、通常の滴定によって求めることができる。たとえば、脂肪酸金属塩試料5グラムを精秤し、中性的エタノール100mlとともに三角フラスコに入れ、攪拌機を用いて30分間室温で攪拌する。定置ろ紙を用いて不溶分を滤別し、残渣を中性エタノール50mlで注意深く洗浄する。濁液と洗液を混台し、フェノールフタレン指示薬を数滴加え、1/50N水酸化カリウム・エチルアルコール溶液で滴定することで遊離脂肪酸量を求めることができる。

【0056】遊離脂肪酸量の少ない脂肪酸金属塩の製造方法は、復分解法を用いて製造する方法、脂肪酸金属塩を製造した後に有機溶剤で洗浄する方法などが挙げられるが、復分解法を用いて製造することが好ましい。アルカリを過剰として復分解する事がとりわけ好ましい。本発明においては、不純物として含まれる遊離脂肪酸量は脂肪酸金属塩1当量、 $6 \times 10^{-4}$ 当量以下、好ましくは $3 \times 10^{-4}$ 当量以下、最も好ましくは $2 \times 10^{-4}$ 当量以下である。脂肪酸金属塩の添加量は、末端安定化の速度、得られるオキシメチレンコポリマーの耐エージング性改善の点から、通常、オキシメチレンコポリマー100重量部に対して0.01重量部から1重量部、好ましくは、0.05重量部から0.5重量部である。

【0057】溶融状態にして不安定末端を除去するため

12

の装置としては、必ずしも限定されるものではないがペント付二軸スクリュ式押出機、ペント付单軸スクリュ式押出機等のペント付押出機を用いる事ができる。二軸スクリュ式押出機には、同方向回転及び異方向回転があるがどちらも使用可能である。さらに少なくともペント口を1つ以上、好ましくはペント口を2つ以上有する2軸押出機が好ましい。

【0058】本発明の効果をさらに高めるために、本発明の組成物に用いられる粗オキシメチレンコポリマーは、該粗オキシメチレンコポリマーを窒素気流下にて200°Cで60分間加热した場合のホルムアルデヒドガス発生量が0.1～6重量%であることが好ましく、0.3～4重量%であることが一層好ましく、0.4～3.5重量%であることが最も好ましい。粗オキシメチレンコポリマーから発生するホルムアルデヒドガス量をこの範囲とするためには、公知の方法により、粗オキシメチレンコポリマーのモノマーであるトリオキサンおよび環状エーテル中の水分、メタノール、硫酸等の不純物量を低減せねばよい。

【0059】溶融状態にして不安定末端を分解する際には本発明の脂肪酸金属塩の他にヒンダードフェノール系酸化防止剤を添加することが好ましく、ホルムアルデヒドを捕捉する化合物、脂肪族ビスマミド等を添加することもできる。

【0060】ヒンダードフェノール系酸化防止剤の具体例としては、トリエチレングリコール-ビス[3-(3-*t*-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネット]、ペンタエリスリチル-テトラキス[3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネット]、2,2-チオ-オージェチレンビス[3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネット]、N,N'-ヘキサメチレンビス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシンナマミド)、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、1,6-ヘキサンジオール-ビス[3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネット]、2,2-オビス-(*n*-オクチルオキシ)-6-(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-*t*-ブチルアニリノ)-1,3,5-トリアジン、オクタデシル-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネット、2,2-チオビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホホート-ジエチルエスチル、1,3,5-トリス(4-*t*-ブチル-3-ヒドロキシ-2,6-ジメチルベンジル)イソシアヌル酸、1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-*t*-ブチルフェニル)ブタン、1,1-ビス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-*t*-ブチルフェニル)ブタン、2,2-メチレン-ビス(4-メチル-6-

(8)

特開2003-261741

13

1-ブチルフェノール)、N, N'-ビス[3-(3, 5-ジ-1-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニル]ヒドラジンなどが挙げられる。中でもトリエチレングリコール-ビス[3-(3-1-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、ベンタエリスリチル-テトラキス[3-(3, 5-ジ-1-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、1, 6-ヘキサンジオール-ビス[3-(3, 5-ジ-1-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]が好ましい。

【0061】ホルムアルデヒドを捕捉する化合物(捕捉剤)とは、ホルムアルデヒドと反応してホルムアルデヒドを吸収できる化合物であり、アミド化合物、ウレタン化合物、ビリジン誘導体、ビロリドン誘導体、ウレア誘導体、トリアシン誘導体、ヒドラジン誘導体、アミシン化合物が挙げられる。具体例としては、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジフェニルホルムアミド、N, N-ジフェニルアセトアミド、N, N-ジフェニルベンズアミド、N, N, N', N'-テトラメチルアジパミド、ショウ酸ジアニリド、アジピン酸ジアニリド、N-フェニルアセトアニリド、ナイロン6、ナイロン11、ナイロン12などのラクタム類の単独共合体ないしは共合体、アシビン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸、ダイマー酸のようなジカルボン酸とエチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、M-キシリレンジアミンのようなジアミンから誘導されるポリアミドの単独重合体ないしは共合体、ラクタム類とジカルボン酸及びジアミンから誘導されるポリアミド共合体、ポリアクリルアミド、ポリメタクリルアミド、N, N-ビス(ヒドロキシメチル)スペルアミド、ポリ(ヤーメチルグルタメート)、ポリ(ヤーエチルグルタメート)、ポリ(N-ビニルラクタム)、ポリ(N-ビニルビロリドン)などのアミド化合物、トルエンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネートなどのジイソシアネートと1, 4-ブタンジオールなどのグリコール及びポリ(テトラメチレンオキシド)グリコール、ポリブチレンジペート、ポリカプロラクトンなどの高分子グリコールから誘導されるポリウレタン、メラミン、ベンゾグアミン、N-ブチルメラミン、N-フェニルメラミン、N, N'-ジフェニルメラミン、N, N', N"-トリフェニルメラミン、N-メチロールメラミン、N, N'-ジメチロールメラミン、N, N', N"-トリメトキシメチルメラミン、N, N, N', N", N"-ヘキサメトキシメチルメラミン、2, 4-ジアミノ-6-ベンジルオキシトリエジン、2, 4-ジアミノ-6-ブキシトリエジン、2, 4-ジアミノ-6-シクロヘキシルトリエジンなどのトリアシン誘導体、N-フェニル尿素、N, N'-ジフェニル尿素、チオ尿素、N-フェ

14

ニルチオ尿素、N, N'-ジフェニルチオ尿素、ノナメチレンポリ尿素などの尿素誘導体、フェニルヒドラジン、ジフェニルヒドラジン、ベンズアルデヒドのヒドラジン、ベンズアルデヒドのセミカルバン、ベンズアルデヒドの1-メチル-1-フェニルヒドラジン、チオセミカルバゾン、4-(ジアルキルアミノ)ベンズアルデヒドのヒドラジンなどのヒドラジン誘導体、ジシアシンシアミド、グアナミン、グアンチジン、グアニジン、アミノグアニジン、グアニン、グアナクリン、グアノクロール、グアノキサン、グアノシン、アミロリド、N-アミジノ-3-アミノ-6-クロロピラジンカルボキシアミドなどのアミジン化合物、ポリ(2-ビニルビリジン)、ポリ(2-メチル-5-ビニルビリジン)、2-ビニルビリジン-2-メチル-5-ビニルビリジン共合体、2-ビニルビリジン-スチレン共合体などのビリジン誘導体などである。中でもナイロン、ダイマー酸系ポリアミド、メラミン、N, N', N", N', N", N"-ヘキサメトキシメチルメラミン、グアナミン、ベンゾグアミン、N-メチロールメラミン、N-メチロールベンゾグアミン、熱可塑性ポリウレタン樹脂、ジシアシンシアミド、グアニジン、ポリ(N-ビニルビロリドン)、ポリ(2-ビニルビリジン)、ポリ尿素、メレム、メラムが好ましい。

【0062】ヒンダードフェノール系酸化防止剤及びホルムアルデヒドを捕捉する化合物の添加量は、それぞれオキシメチレンコポリマー100重量部に対して通常、0.001~5重量部である。好ましくは0.01~3重量部が使用される。場合によってはこれらの酸化防止剤や捕捉剤は安定化処理の後半に添加混液部を設け供給したり、溶液状態として供給することも可能である。

【0063】溶融状態にして不安定末端を分解するための温度は、通常、オキシメチレンコポリマーの融点以上、265°C以下、好ましくは、200°C以上260°C以下、最も好ましくは、225°C以上255°C以下である。また末端安定化を行うための処理時間は、必ずしも既定されるものではないが、1分から20分の間で選択することができる。本発明の効果をさらに高めるために、不安定末端を予め分解し安定化されたオキシメチレンコポリマーは、該オキシメチレンコポリマーを窒素気流下にて200°Cで60分間加熱した場合のホルムアルデヒドガス発生量が0.3重量%以下であることが好ましく、0.1重量%であることが一層好ましい。

【0064】また、本発明のオキシメチレンコポリマー組成物射出成形材料には、本発明の目的を損なわない範囲で、公知のホスファイト系、チオエーテル系、アミン系などの酸化防止剤、ベンゾフェノン系などの耐候剤、含フッ素系ポリマ、シリコーンオイル、ポリエチレンワックスなどの潤滑剤、染料や顔料などの着色剤、酸化チ

(9)

特開2003-261741

15

タン、カーボンブラックなどの紫外線遮蔽剤、ガラス繊維やカーボンファイバーチタニウム酸カリファイバーなどの強化剤、シリカ、クレー、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、ガラスピーズなどの充填剤、タルクなどの核剤、難燃剤、可塑剤、接着助剤、粘着剤などを任意に含有せしめることができる。更に、本発明のオキシメチレンコポリマー組成物の機械的強度を向上する目的で他の熱可塑性ポリマや熱可塑性エラストマを含有させることもできる。

#### 【0065】

【実施例】以下、実施例によって本発明を説明する。

【0066】なお、実施例および比較例中に示される成形品の機械物性、色調、エーシング特性、連続成形における金型付着物の発生状況（モールドディボジット性）については以下のようにして測定あるいは観察した。

#### 【0067】組成物の成形

5オンスの射出能力を有する射出成形機を用いて、シリカ温度200°C、金型温度80°Cおよび成形サイクル50秒に設定して、ASTM 1号ダンベルを成形した。

#### 【0068】機械物性

上記の成形品を用い、ASTM D 638に準じて引張特性を測定した。

#### 色調

日本電色工業（株）製色差計にて黄色度をJIS K7103に従って測定した。測定値の小さい方が色調に優れている。

#### 【0069】エーシング特性

引張試験片を140°Cの熱風循環オーブンにて8日間放置した後、引張試験、色調を測定した。エーシング後の引張強度保持率の数値が大きい方が耐エーシング性に優れている。

#### 【0070】モールドディボジット性

前述の成形条件で連続成形を行い、金型への着状の付着物（モールドディボジット）を目視により観察し、着状物の付着が見いだされたときのショット数をモールドディッピング性の指標とした。このモールドディボジット性評価では、発生ショット数が大きいほど優良であることを示す。

#### 【0071】不安定末端含有量

粗オキシメチレンコポリマーを室温気流下にて200°Cで60分間加熱した場合のホルムアルデヒドガス発生量を熱天秤を用いて測定した。

#### カルシウムイオン含有量の定量

脂肪族カルボン酸カルシウム塩1gにメタノール／水（2/1）10mLを加え、超音波処理を1時間行った。その後、ろ紙を用いてろ過し、ろ液をイオンクロマトに注入し、カルシウムイオン含有量を定量した。

【0072】なお、実施例中、特にことわらない限りは、添加量は重量部を意味する。

16

【0073】参考例1 粗オキシメチレンコポリマーの製造

トリオキサン9000gおよびエチレンオキシド88gを4500gのシクロヘキサンに溶解し、3gの三フッ化ホウ素・ジエチルエーテラートを含有する600mLのベンゼンを添加し、60°Cで搅拌した。三フッ化ホウ素・ジエチルエーテラートを添加後、約1分間で反応液は白濁し、重合体が析出してきた。30分後、メチル（1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ビペリジル）セバケートの10%ベンゼン溶液100mLを添加して重合反応を停止した後、析出している重合体を通過して集め、アセトン洗浄、次いで水洗した。さらに真空中で乾燥した。このポリマーの融点は168°C、不安定末端含有量は1.1重量%であった。

【0074】参考例2 脂肪酸金属塩の製造（CSL-1）  
6. 0.6モルのステアリン酸ナトリウムを含む鹹濃水溶液を85°Cまで昇温し激しく搅拌しながら、3モルの塩化カルシウム水溶液（1モル/リットル、3.00リットル）を30分かけて徐々に添加した。塩化カルシウム水溶液添加と共に沈殿が生じた。添加終了後1時間搅拌を続けた後に、沈殿を遠心し、エタノールで洗浄を繰り返した。真空乾燥機で乾燥した後、遊離脂肪酸量を定量したところ、 $1 \times 10^{-4}$ 当量/グラム、カルシウムイオン含有量は15.7ppmであった。

【0075】参考例3 脂肪酸金属塩の製造（CSL-3、CSL-5、MSL-2、HCSL-2）  
沈殿を遠心した後のエタノール洗浄を1回にした以外は、参考例2と同様にして、遊離脂肪酸量が $3 \times 10^{-4}$ 当量/グラムのCSL-3を得た。

【0076】参考例4 また沈殿を遠心した後のエタノール洗浄を行わず、水洗浄のみとした以外は、参考例2と同様にして、遊離脂肪酸量が $5 \times 10^{-4}$ 当量/グラムのCSL-5を得た。  
【0077】塩化カルシウムを塩化マグネシウムに変えた以外は、参考例2と同様にして遊離脂肪酸量が $2 \times 10^{-4}$ 当量/グラムのMSL-2を得た。

【0078】ステアリン酸ナトリウムを12ヒドロキシステアリン酸ナトリウムに変えた以外は、参考例2と同様にして遊離脂肪酸量が $2 \times 10^{-4}$ 当量/グラムのHCSL-2を得た。

【0079】関東化学株式会社製の試薬であるステアリン酸鉛をエタノールで洗浄して、遊離脂肪酸量が $2 \times 10^{-4}$ 当量/グラムのPSL-2を得た。

【0080】なお、CSL-0、CSL-8、MSL-8、HCSL-8は、それぞれ六日化学工業株式会社のダイワックスCX、ダイワックスC、ダイワックスM、ダイワックスCS 8をそれぞれ使用した。

【0081】これらの脂肪酸金属塩の遊離脂肪酸量を表13に示す。

【0082】

(10)

特開2003-261741

17

18

【表13】

表13

略号	脂肪酸金属塩	遊離脂肪酸量 (×10 <sup>-3</sup> 当量/グラム)
CSL-0	ステアリン酸カルシウム	0. 5
CSL-1	ステアリン酸カルシウム	1
CSL-3	ステアリン酸カルシウム	3
CSL-5	ステアリン酸カルシウム	5
CSL-8	ステアリン酸カルシウム	8
PSL-2	ステアリン酸鉄	2
MSL-2	ステアリン酸マグネシウム	2
MSL-8	ステアリン酸マグネシウム	8
HCSL-2	1,2-ヒドロキシステアリン酸カルシウム	2
HCSL-8	1,2-ヒドロキシステアリン酸カルシウム	8

【0083】実施例1～7 比較例1～3  
参考例1で製造した粗オキシメチレンコポリマー-100重合部に対して、脂肪酸金属塩0.1重合部、トリエチレンゲリコール-ビス[3-(3-*t*-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]0.3重合部およびメラミン0.5重合部を添加し、池貝鉄工所製ベント付2軸45mmφ押出機を用いて240～255°C/5mm\*  
\* Hで溶融押出した。得られた組成物はストランドとして押出され、カッタによってペレタイズされた。このペレットを熱風循環オーブン中、80°Cで5時間乾燥した後、成形を行い、成形品の諸特性を評価した。これらの評価結果を表14にまとめた。

\* Hで溶融押出した。得られた組成物はストランドとして押出され、カッタによってペレタイズされた。このペレットを熱風循環オーブン中、80°Cで5時間乾燥した後、成形を行い、成形品の諸特性を評価した。これらの評価結果を表14にまとめた。

【0084】

【表14】

表14

例	脂肪酸金属塩	モールド ディボシット性	色調		
			引張強度 N/mm <sup>2</sup>	成形直後	エージング後
実施例1	CSL-0	>1000	64	1. 1	11. 9
実施例2	CSL-1	>1000	53	1. 3	12. 3
実施例3	CSL-8	800	55	1. 2	15. 2
実施例4	CSL-5	800	41	2. 1	18. 6
実施例5	PSL-2	>1000	47	2. 9	12. 8
実施例6	MSL-2	800	46	2. 6	13. 6
実施例7	HCSL-2	>1000	61	2. 4	12. 4
比較例1	CSL-8	<50	17	3. 5	>25
比較例2	HCSL-8	<50	23	4. 0	>25
比較例3	MSL-8	<50	8	4. 5	>25

【0085】表14から明らかなように、遊離脂肪酸量が6×10<sup>-3</sup>当量/グラム以下の脂肪酸金属塩を用いた場合(実施例1～7)、色調、耐エージング性、モールドディボシット性に優れていることがわかる。

【0086】参考例4 末端安定化オキシメチレンコポリマーの製造

参考例1で得られた粗オキシメチレンコポリマー-8000gをトリエチルアミン1重量%を含有した40リットルの水に分散し、95°Cで4時間処理を行った。綿布を用いてオキシメチレンコポリマーを漉別した後に、40リットルの純水に分散し、95°Cで再度4時間処理を行った。綿布を用いてオキシメチレンコポリマーを漉別した後に、真空乾燥して末端安定化ポリオキシメチレンコポリマーを得た。このポリマーの融点は158°C、不安定末端含有量は0.9重量%であった。

【0087】実施例8～9 比較例4

参考例4で製造したオキシメチレンコポリマー-100重合部に対して、脂肪酸金属塩0.1重合部、トリエチレンゲリコール-ビス[3-(3-*t*-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]0.3重合部およびメラミン0.5重合部を添加し、池貝鉄工所製ベント付2軸45mmφ押出機を用いて215°C/5mm\*で溶融押出した。得られた組成物はストランドとして押出され、カッタによってペレタイズされた。このペレットを熱風循環オーブン中、80°Cで5時間乾燥した後、成形を行い、成形品の諸特性を評価した。これらの評価結果を表15にまとめた。

【0088】

【表15】

(11)

特開2003-261741

19

20

表15

例	脂肪酸金属塩 モード ディポジット性	引張強度保持率	色調	
			成型直後	エージング後
実施例8	CSL-0	>1000	54	1.4 10.8
実施例9	CSL-1	>1000	51	1.1 11.1
比較例4	CSL-8	<50	7	8.2 >25

【0089】表15からも、本発明のオキシメチレンコポリマーの製造方法によって得られる樹脂組成物は、モールドディポジット性、耐エージング性、色調に優れることがわかる。

【0090】参考例5 脂肪酸金属塩の製造 (CSL-1B)

6.06モルのステアリン酸ナトリウムを含む酢酸水溶液を85°Cまで昇温し激しく攪拌しながら、3モルの塩化カルシウム水溶液(1モル/リットル。3.00リットル)を30分かけて徐々に添加した。塩化カルシウム

\* ム水溶液と共に沈殿が生じた。添加終了後1時間搅拌を続けた後に、沈殿を過剰し、温水で洗浄を繰り返した。真空乾燥機で乾燥した後、遊離脂肪酸量を定量したところ、 $8 \times 10^{-4}$ 当量/グラム、カルシウムイオン含有量は27ppmであった。

比較例5

実施例1と同様に組成物を製造し、成形品の諸特性を評価した。これらの評価結果を表16にまとめた。

【0091】

【表16】

表16

例	脂肪酸金属塩 モード ディポジット性	引張強度保持率	色調	
			成型直後	エージング後
実施例2	CSL-1	>1000	63	1.3 12.3
比較例5	CSL-1B	150	7	1.5 16.3

【0092】この検討により、脂肪酸金属塩中のカルシウムイオンを減じたのみでは、モールドディポジット性、耐エージング性、色調を同時に改善できないことが判る。

【0093】

【発明の効果】本発明のオキシメチレンコポリマーの製

造方法によって得られる樹脂組成物は、モールドディポジット性、耐エージング性、色調に優れるために、一般的の射出成形材料はもとより、押出成形材料として好適であり、これにより得られる成形品は、機械機械部品、橋梁部品、電気・電子用部品、OA機器部品、自動車アンダーフード部品、一般雑貨などに用いることができる。

#### フロントページの続き

(72)発明者 金 塔株

大韓民国慶北金泉市鳴洞1013 株式会社  
ケイティービー内

F ターム(参考) 4J002 CB001 EG015 EG026 EG036  
EG046 FD01 FD03 FD05  
FD07 FD17 FD20 GM00 GM05  
GM06 GQ00  
4J032 AA05 AA32 AA34 AA36 AB04  
AB05 AB06 AB12 AC02 AD37  
AD41 AE02 AF05 AF08